

22.11.04



EPO - DG 1

22.11.2004

REC'D	10 DEC 2004
WIPO	PCT

(76)

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. VA 2003 A 000040 depositata il 27.10.2003.

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

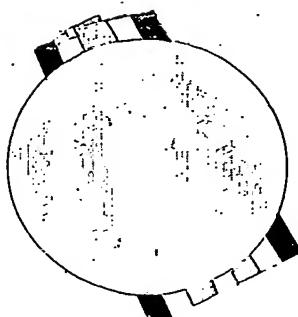


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

ROMA li.....14 OTT 2004.....

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotto
G. Carlotto



MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)

22-11-04



DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N° VA/2003/A/0040

A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE

A1	LAMBERTI SPA			
A2	PG	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3 04453840151	
A4	VIA PIAVE 18 - 21041 ALBIZZATE (VARESE)			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE				
NATURA GIURIDICA (PF/PG)	A2	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3	
INDIRIZZO COMPLETO	A4			

A. RECAPITO OBBLIGATORIO
IN MANCANZA DI MANDATARIO

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE

INDIRIZZO

LOCALITÀ/PROVINCIA

TITOLO

B0 D (D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE)

B1

B2

B3

C1 FOTOINIZIATORE SOLIDO BIANCO IN POLVERE E PROCEDIMENTO PER LA SUA PREPARAZIONE

D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

COGNOME E NOME	D1	NORCINI GABRIELE		
AZIONALITÀ	D2	ITALIANA		
COGNOME E NOME	D1	ROMAGNANO STEFANO		
AZIONALITÀ	D2	ITALIANA		
COGNOME E NOME	D1	VISCONTI MARCO		
AZIONALITÀ	D2	ITALIANA		
COGNOME E NOME	D1	LI BASSI GIUSEPPE		
AZIONALITÀ	D2	ITALIANA		

SEZIONE CLASSE SOTTOCLASSE GRUPPO SOTTOGRUPPO

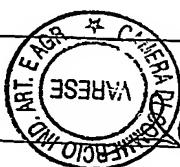
ASSE PROPOSTA

E1	C	E2	07	E3	C	E4		E5	
----	---	----	----	----	---	----	--	----	--

PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

ATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
IMERO DI DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
ATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
IMERO DI DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
CENTRO ABILITATO DI COLCOLTA COLTURE DI CROORGANISMI	G1				
MA DEL/DEI CHIEDENTE/I	PAOLA GIARONI paola_giaroni		(Dott. A. GIUDICI)		



MODULO A (2/2)

I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI (DPR 20.10.1998 N. 403).

NUMERO ISCRIZIONE ALBO COGNOME E NOME:	I1	1009B GIARONI PAOLA
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	LAMBERTI SPA
INDIRIZZO	I3	VIA PIAVE 18
CAP/LOCALITÀ/PROVINCIA	I4	21041 ALBIZZATE (VARESE)
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	DICHIARAZIONE SOSTITUTIVA DI CERTIFICAZIONE ALLEGATA

M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO	N. ES. ALL.	N. ES. RIS.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ. RIVENDICAZ. (OBBLIGATORI 2 ESEMPLARI)	2		23
DISSEgni (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE, 2 ESEMPLARI)			
DESIGNAZIONE D'INVENTORE			
DOCUMENTI DI PRIORITÀ CON TRADUZIONE IN ITALIANO			
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE			
LETTERA D'INCARICO	NO		
PROCURA GENERALE	NO		
RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE	NO		
ATTESTATI DI VERSAMENTO	EURO	DUECENTONOVANTUNO/80	
FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI) DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)	A	D	F
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO? (SI/NO)	SI		
DATA DI COMPILAZIONE	NO		
FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I	PAOLA GIARONI <i>paola giaroni</i>		

VERBALE DI DEPOSITO			
NUMERO DI DOMANDA	VA/2003/A/000040		
C.C.I.A.A. DI	VARESE		
IN DATA	27/10/2003	, IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME	
LA PRESENTE DOMANDA CORREDATA DI N.	00	FOGLI AGGIUNTIVI PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRARIPORTATO.	
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE	NESSUNA		

IL DEPOSITANTE PAOLA GIARONI <i>paola giaroni</i>		L'UFFICIALE ROGANTE DOTT. ALESSANDRO GIUDICI <i>Alessandro Giudici</i>
---	---	--

PROSPETTO MÓDULO A
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA: VA/2003/A/0040

DATA DI DEPOSITO: 27 OTT. 2003

A. RICHIEDENTE/I COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO

LAMBERTI SpA
VIA PIAVE 18 - 21041 ALBIZZATE (VA)

C. TITOLO

FOTONIZIATORE SOLIDO BIANCO IN POLVERE E PROCEDIMENTO PER LA SUA PREPARAZIONE

SEZIONE

CLASSE

SOTTOCLASSE

GRUPPO

SOTTOGRUPPO

E. CLASSE PROPOSTA

C

07

C

O. RIASSUNTO

La presente invenzione è relativa a un fotoiniziatore solido, bianco, in polvere costituito da 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one (COMPOSTO1) e al procedimento per la sua preparazione.



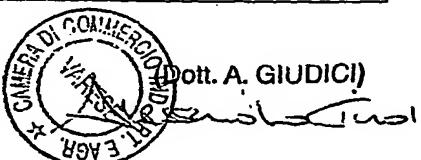
P. SEGNO PRINCIPALE

FIRMA DEL/DEI

RICHIEDENTE/I

PAOLA GIARONI

paola giaroni



dott. A. GIUDICI

hg

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

FOTOINIZIATORE SOLIDO BIANCO IN POLVERE

27 OTT. 2003

E PROCEDIMENTO PER LA SUA PREPARAZIONE

Titolare: LAMBERTI SpA - Albizzate (VA)

5 Depositata il 27 OTT. 2003 con il N°VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

CAMPO DELL'INVENZIONE

Questa invenzione è relativa a un fotoiniziatore solido bianco in polvere costituito da 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-mil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one (COMPOSTO1) e al procedimento per la sua preparazione.

Il COMPOSTO1 ottenuto mediante il procedimento dell'invenzione è particolarmente reattivo come fotoiniziatore in sistemi fotopolimerizzabili ed è in essi agevolmente e completamente solubile nelle quantità utili per la fotopolimerizzazione.

STATO DELL'ARTE.

I noti sistemi fotopolimerizzabili contengono fotoiniziatori che possiedono nella molecola un gruppo funzionale che, per eccitazione elettromagnetica, in genere radiazione UV, genera radicali in grado di polimerizzare il sistema.

Nel brevetto europeo EP 3002 A2 sono descritti, tra gli altri, numerosi alfa-idrossichetoni e il loro impiego come fotoiniziatori; in particolare nell'Esempio 5 è citato l'impiego come fotoiniziatore del 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-

27 OTT. 2003

metil-propan-1-one (prodotto Nr. 21) ottenuto sotto forma di cera e con punto di ebollizione di 220° C a 0,05 mmHg.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE.

Abbiamo ora trovato che il 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one sotto forma di solido bianco in polvere è facilmente e completamente solubile, nelle quantità utili per la fotopolimerizzazione, nei sistemi fotopolimerizzabili che lo contengono come fotoiniziatore.

E' pertanto un oggetto fondamentale della presente invenzione un fotoiniziatore solido, bianco, in polvere, costituito da 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one, avente punto di fusione compreso tra 96 e 99°C, (COMPOSTO1), prodotto non precedentemente descritto in letteratura.

Il prodotto dell'invenzione si è rivelato particolarmente interessante nelle sue applicazioni come fotoiniziatore in formulati sia trasparenti che pigmentati poiché permette di ottenere ottime velocità di fotoreticolazione, notevolmente superiori a quelle di analoghi prodotti normalmente utilizzati e presenti in commercio, insieme a una buona stabilità colore dei sistemi trasparenti fotopolimerizzati.

Tali caratteristiche lo rendono particolarmente innovativo e desiderabile nell'utilizzo industriale per le elevate velocità di linea che consente di praticare.

VAI 2003 IA/0040

27 OTT. 2003

fig

E' un ulteriore oggetto della presente invenzione il procedimento per la preparazione di 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one sotto forma di solido bianco in polvere (COMPOSTO1) che comprende i seguenti

5 stadi:

- a) reazione di Friedel Crafts tra difeniletere e un agente acilante scelto tra alfa-bromoisobutirril bromuro e alfa-cloroisobutirril cloruro, catalizzata da acidi di Lewis;
- 10 b) reazione del 2-bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one (o del 2-cloro-1-{4-[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one) ottenuto in a) con basi idrate, a una temperatura compresa tra 10° e 50°C, preferibilmente tra 15° e 40°C, a dare il prodotto 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one in solvente;
- 15 c) cristallizzazione del prodotto così ottenuto.

La reazione di Friedel Crafts dello stadio a) avviene preparando una soluzione di agente acilante e difeniletere, in rapporto molare compreso tra 2,0 e 2,2, in diclorometano o altro solvente adatto, 20 quale ad esempio clorobenzene, e aggiungendo quindi a porzioni alla soluzione l'acido di Lewis, preferibilmente AlCl_3 , mantenendo la temperatura tra -20°C e 20°C, preferibilmente tra -5° e 5°C.

VAI 2003/A/0040

fig

17 OTT. 2003

La reazione di Friedel Crafts dello stadio a) normalmente comprende una fase finale di spegnimento in acqua acida della miscela di reazione, la separazione delle fasi e lavaggi con acqua o con soluzione acquosa salina, della fase organica (nella quale è 5 presente il prodotto di reazione); tale fase organica può essere utilizzata tal quale nello stadio b), oppure dopo evaporazione del solvente.

La miscela di reazione dello stadio b) può essere indifferentemente monofasica o bifasica a seconda del solvente utilizzato; nel caso in 10 cui essa sia bifasica, è preferibile aggiungere alla stessa durante la reazione un catalizzatore di trasferimento di fase, quale il benziltretiammonio cloruro (BTEAC).

Nelle forme di realizzazione preferite, il solvente dello stadio a) viene allontanato prima di procedere con lo stadio b) e il prodotto 15 di reazione dello stadio a) viene dissolto in un alcol alifatico miscibile con acqua, in particolare in isopropanolo.

La base idrata comunemente utilizzata nello stadio b) è scelta tra NaOH, KOH, o Ba(OH)₂ in soluzione acquosa al 20-50%; preferibilmente la base idrata è NaOH.

20 Secondo un aspetto fondamentale del procedimento dell'invenzione, il COMPOSTO1 è ottenuto per cristallizzazione direttamente dalla miscela di reazione.

La cristallizzazione avviene dal solvente in cui è dissolto il 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-propionil)-fenossi]-fenil}-2-



27 OTT. 2003

Pg

metil-propan-1-one dopo lo stadio b), mediante distillazione parziale del solvente e raffreddamento, oppure previo allontanamento parziale del solvente stesso e diluizione con solventi lipofili, quali etere di petrolio o esano.

5 Il COMPOSTO1 può anche essere ottenuto, per cristallizzazione, filtrazione ed essiccamiento, aggiungendo al residuo ottenuto dopo evaporazione del solvente al termine dello stadio b) uno o più solventi scelti tra acetato d'etile e toluene, entrambi eventualmente in miscela con etere di petrolio; isopropanolo, n-
10 propanolo, alcol etilico, o loro miscele, eventualmente addizionati con acqua; alcol n-butilico, alcol isobutilico, alcol t-butilico.

Nelle forme di realizzazione preferite dell'invenzione, quando la reazione dello stadio b) è condotta in un alcol miscibile con acqua, quale l'isopropanolo, il 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-
15 propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one si ottiene sotto forma di solido bianco in polvere con punto di fusione compreso tra 96 e 99°C (COMPOSTO1) mediante aggiunta di da 0,5 a 2,0 parti in peso di acqua per parte in peso di isopropanolo al termine della reazione stessa, raffreddando a una temperatura compresa tra 0 e
20 10 °C, filtrando ed essiccando il prodotto così ottenuto ad una temperatura compresa tra i 20° e 60°C.

Il COMPOSTO1 secondo l'invenzione è un fotoiniziatore solido bianco in polvere avente punto di fusione compreso tra 96 e 99°C, è facilmente solubile nei sistemi fotopolimerizzabili nelle quantità in

VAI 2003 /A/ 0 0 4 0

W

cui vengono normalmente utilizzati i fotoiniziatori, ed è costituito
27 OTT. 2003 dall'isomero para-para 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-
propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one; gli altri isomeri
eventualmente presenti non sono rilevabili mediante H-NMR a 300
5 MHz.

Per "sistema fotopolimerizzabile" o "formulazione fotopolimerizzabile" si intende nel presente testo una miscela di monomeri e oligomeri reattivi, almeno un fotoiniziatore, fillers, disperdenti e altri additivi di uso generale.

10 Il termine "fotopolimerizzazione" è inteso in senso ampio e comprende, per esempio, anche l'ulteriore polimerizzazione o reticolazione di materiale polimerico, per esempio prepolimeri, l'omopolimerizzazione e la copolimerizzazione di semplici monomeri e la combinazione di questi tipi di reazioni.

15 I monomeri utilizzabili nei sistemi fotopolimerizzabili comprendono, per esempio: acrilonitrile, acrilammide e suoi derivati, vinil eteri, N-vinilpirrrolidone, allil eteri mono e polifunzionali come per esempio il trimetilolpropanodiallil etere, stireni e alfa-metilstireni, gli esteri dell'acido acrilico e metacrilico con alcoli alifatici, con 20 glicoli, con composti poliossidrilati come per esempio pentaeritritolo, trimetilolpropano o amminoalcoli, gli esteri dell'alcol vinilico con acidi alifatici o acrilici, derivati degli acidi fumarico e maleico.

VAI 2003/A/0040

27 OTT. 2003

Gli oligomeri utilizzabili nei sistemi fotopolimerizzabili comprendono per esempio poliesteri, poliacrilati, poliuretani, resine epossidiche, polieteri con funzionalità acriliche, maleiche o fumariche.

Il COMPOSTO1 secondo l'invenzione agisce come fotoiniziatore e può essere usato da solo o in combinazione con altri fotoiniziatori come per esempio il benzofenone e suoi derivati (come metilbenzofenone, trimetilbenzofenone), acetofenone e suoi derivativi, per esempio α -idrossiacetofenoni, α -aminoacetofenoni, dialcossiacetofenone, (come oligo-[2-idrossi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]-propanone], 2-idrossi-2-metil-1-fenil-propanone, α -idrossicicloesil fenil chetone, 2-idrossi-1-[4-(2-idrossi-etossi)-fenil]-2-metil-propan-1-one, 2-dimetilamino-2-(4-metilbenzil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-one, 2-benzil-2-dimetilamino-1-(3,4-dimetossi-fenil)-butan-1-one, 2-benzil-2-dimetilamino-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-one, 2-metil-1-(4-metilsulfanil-fenil)-2-morfolin-4-il-propan-1-one, 1-[2,3-diidro-1-[4-(2-idrossi-2-metil-1-ossopropil)fenil]-1,3,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-idrossi-2-metil-1-propanone, 1-[2,3-diidro-3-[4-(2-idrossi-2-metil-1-ossopropil)fenil]-1,1,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-idrossi-2-metil-1-propanone, 4,3'-bis(α , α -idrossi-isobutirril)-difenilmetano, 4,4'-bis(α , α -idrossi-isobutirril)-difenilmetano, chetosolfoni (come 1-[4-(4-benzoil-fenilsulfanil)-fenil]-2-metil-2-(toluene-4-sulfonil)-propan-1-one), eteri di benzoino, benzil chetali (come benzil dimetil chetale), fenilgliossalato e suoi derivati (come

VA/2003/IA/0040

leg

27 OTT. 2003

fenilgliossilato di metile, estere etilico dell'acido 2-(2-osso-2-fenilacetossi-etossietil) ossifenilacetico), monoacilfosfine ossidi, come (2,4,6- trimetilbenzoil)-difenil-fosfina ossido o l'estere etilico dell'acido fenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfinico, bisacilfosfine ossidi, 5 (come bis (2,6-dimetossibenzoil)-(2,4,4-trimetil-pent-1-il)fosfina ossido, bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina ossido, bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4-dipentossifenil)fosfina ossido), trisacilfosfine ossidi, alogenometiltriazine, composti di ferrocene o titanoceni, fotoiniziatori contenenti il gruppo borato o O-acilossimico, sali di solfonio, fosfonio o iodonio aromatici.

Particolarmente vantaggioso si è rivelato l'utilizzo del COMPOSTO1 dell'invenzione con ammine terziarie, quali la trietilammina, la N-metildietanolammina, gli esteri dell'acido p-dimetilammino benzoico, che aumentano la velocità di reticolazione riducendo 15 l'effetto inibente dell'ossigeno.

Oltre al COMPOSTO1 secondo l'invenzione, molti componenti possono essere inclusi nei sistemi fotopolimerizzabili, per esempio stabilizzanti termici, coloranti o pigmenti, sensibilizzanti, stabilizzanti di fotoossidazione come le ammine stericamente 20 impediti, antiossidanti, inibitori dell'ossigeno, generatori termici di radicali come perossidi organici ed inorganici, peresteri, idroperossidi, benzopinacoli, azoderivati come azoisobutirronitrile, composti metallici come sali di cobalto(II), manganese, antischiuma, fillers, fibre di vetro e di carbonio, agenti tissotropici.



VA/ 2003/A/ 0040

27 OTT. 2003

LJ

Altri componenti possono essere polimeri non fotopolimerizzabili presenti come sostanze chimicamente inerti, come per esempio nitrocellulosa, esteri poliacrilici, poliolefine etc., oppure polimeri reticolabili con altri sistemi, tipo perossidi e ossigeno atmosferico o per catalisi acida o per attivazione termica, come per esempio poliisocianati, urea, melamina o resine epossidiche.

Il COMPOSTO1 secondo l'invenzione è generalmente utilizzato nel sistema fotopolimerizzabile in una quantità compresa tra 0,01 e 20% in peso, preferibilmente tra 0,5 e 5% in peso, sul totale del sistema fotopolimerizzabile che lo comprende ed è con il sistema stesso assai compatibile impartendo ad esso elevata reattività fotochimica.

E' un ulteriore oggetto della presente invenzione un metodo per la preparazione di un sistema fotopolimerizzabile mediante solubilizzazione di un fotoiniziatore solido, bianco, in polvere, avente punto di fusione compreso tra 96 e 99°C, costituito da 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one, (COMPOSTO1), in una quantità compresa tra 0,01 e 20% in peso, preferibilmente tra 0,5 e 5% in peso, in uno o più monomeri e/o oligomeri reattivi etilenicamente insaturi a una temperatura compresa tra 20 e 60°C.

Esempi di sorgenti di luce utili per la fotopolimerizzazione dei sistemi fotopolimerizzabili preparati secondo l'invenzione sono le

lampade a vapore di mercurio o superattiniche o a eccimeri, con
27 OTT. 2003 bande di emissione nella regione dell'UV-visible.

Tra le possibili sorgenti di luce utilizzabili sono incluse anche la luce
solare e altre sorgenti artificiali che emettono radiazione
5 elettromagnetica con lunghezza d'onda da 180 nm fino alla zona
dell'IR.

Il COMPOSTO1 secondo l'invenzione agisce come efficiente
fotoiniziatore sia in sistemi trasparenti che, sorprendentemente, in
sistemi pigmentati, ed è utile ad esempio per la preparazione di
10 inchiostri fotoreticolabili, in formulazioni fotopolimerizzabili per il
rivestimento di legno, carta, plastica, metalli, in sistemi di
overprint coating, in inchiostri da stampa, in vernici, nel powder
coating, nell'elettronica, ad esempio per la produzione di circuiti
stampati, in microelettronica e in generale in tutte quelle
15 applicazioni in cui risulti utile la formazione di radicali mediante
radiazione elettromagnetica.

E' quindi un ulteriore oggetto dell'invenzione un metodo per il
rivestimento di superfici di legno, carta, cartone, plastica o metallo
mediante applicazione di un sistema fotoreticolabile preparato per
20 solubilizzazione di un fotoiniziatore solido, bianco, in polvere,
avente punto di fusione compreso tra 96 e 99°C, costituito da 2-
idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-
metil-propan-1-one, (COMPOSTO1), in uno o più monomeri e/o
oligomeri reattivi etilenicamente insaturi e successiva

VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

Vog

27 OTT. 2003

fotopolimerizzazione con una sorgente luminosa avente bande di emissione nella regione dell'UV-visibile.

ESEMPIO 1

Preparazione di COMPOSTO1.

5 I. Sintesi di 2-Bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one

Ad una soluzione di 5 g (29,37 mmol) di difeniletere e 15,23 g (64,61 mmol) di alfa-bromoisobutirrilbromuro (al 97,5% in peso) in 50 ml di diclorometano vengono aggiunti, mantenendo la 10 temperatura tra 0 e 5 °C, in circa 30', 8,61 g (64,61 mmol) di alluminio tricloruro. Dopo 1,5 h si versa in una miscela di 200 ml di acqua e ghiaccio e 4 ml di HCl concentrato. Si separa la fase organica che viene lavata con salamoia, seccata su sodio sulfato, e filtrata.

15 NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 8.25, d, 4H; 7.1, d, 4H; 2.07, s, 12H

II. Sintesi di 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one.

Alla soluzione di 2-Bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one così ottenuta si aggiungono 20 8,46 g (105,73 mmol) di NaOH al 50 %, 137 mg di BTEAC al 50%, e si porta a riflusso per 2h. Si diluisce con 50 ml di acqua e 50 ml di diclorometano, quindi si separano le fasi. La fase organica

VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

27 OTT. 2003

/pg

viene lavata con acqua e con una soluzione di NaCl, anidrificata su sodio sulfato e filtrata.

III. Cristallizzazione di COMPOSTO1.

Dalla soluzione ottenuta in II si allontana parzialmente il solvente distillando fino ad un volume residuo di 25 ml.

Per raffreddamento si separa il 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one, solido bianco che viene filtrato ed essiccato in stufa sotto vuoto a 50°C; si ottengono 4,9 g di prodotto avente p.f. 96-98 °C (COMPOSTO1).

10 L'analisi H-NMR a 300 MHz non evidenzia la presenza di altri isomeri.

Parte del prodotto viene ricristallizzato da toluene, ottenendo un prodotto con punto di fusione 97-99 °C.

15 NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 8.10, d, 4H; 7.07, d, 4H; 3.9, S, 2H; 1.63, s, 12H

ESEMPIO 2.

Preparazione di COMPOSTO1.

I. Sintesi di 2-Bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one

20 Si procede come descritto per l'Esempio 1 al punto I., partendo da 45,26 g di difeniletere.

II. Sintesi di 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one.



VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

fj

27 OTT. 2003

Dalla soluzione ottenuta in I si evapora il solvente sotto vuoto
ottenendo 131,25 g di un olio che solidifica spontaneamente. Il
grezzo così ottenuto si sospende in 250 ml di alcool isopropilico e
a temperatura ambiente vengono aggiunti 44,8 g di NaOH al 50 %
5 (0,56 mol). Dopo 1h a temperatura ambiente sotto agitazione si
filtra via il precipitato e si porta a pH 2-3 con HCl 1M.

III. Cristallizzazione di COMPOSTO1.

Si aggiungono 350 ml di acqua alla soluzione così ottenuta.

Si raffredda tra 0 e 10°C ottenendo un precipitato bianco
10 facilmente filtrabile. Si filtra e si secca in stufa a 50°C ottenendo
82,17 g di prodotto (COMPOSTO1).

punto di fusione = 97-98°C.

L'analisi H-NMR a 300 MHz non evidenzia la presenza di altri
isomeri.

15 NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 8.10, d, 4H; 7.07, d, 4H; 3.9, S,
2H; 1.63, s, 12H

ESEMPIO 3

Prove applicative.

Le sostanze utilizzate per la preparazione dei sistemi
20 fotopolimerizzabili valutati nelle prove applicative che seguono
sono:

Ebecryl ® 220 (uretano acrilato aromatico esafunzionale della UCB
(Belgio);

VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

Vg

OTA 480 (oligomero trifunzionale acrilato derivato dal glicerolo,

27 OTT. 2003 della UCB, Belgio);

HDDA, (1,6-esàndiolodiacrilato);

TMPTA (trimetilolpropanotriacrilato);

5 Ebecryl ® 600 (epossiacrilato della UCB, Belgio);

Ebecryl ® 810 (poliestere acrilato della UCB, Belgio);

TPGDA (tripropilenglicoldiacrilato);

Ebecryl ® 350 (livellante della UCB, Belgio);

Irgalite ® Blue BSNF della CIBA Specialty Chemicals;

10 Verol 368 (disperdente della Lamberti SpA, Italia)

Come fotoiniziatori, sono stati utilizzati i seguenti composti:

- COMPOSTO1 ottenuto come descritto nell'Esempio 1.
- Irgacure ® 184, alfa-idrossichetone commercializzato da Ciba Specialty Chemicals.
- 15 – Irgacure ® 907, amminochetone aromatico commercializzato Ciba Specialty Chemicals.

Quattro matrici (I,II,III, e IV) vengono preparate miscelando rispettivamente (% in peso):

I.	Ebecryl ® 600	40%
20	TMPTA	30%
	OTA 480	30%
II.	Ebecryl ® 220	75%
	OTA 480	12,5%
	HDDA	12,5%

VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

Wg

27 OTT. 2003

III.	Ebecryl ® 810	80%
	TPGDA	20%
IV.	Irgalite ® Blue BSNF	18%
	Ebecryl ® 600	37,3%
5	Ebecryl ® 350	0,9%
	Ebecryl ® 220	10,4%
	TMPTA	31,9%
	Verol 368	1,5%

Si preparano quindi i sistemi fotopolimerizzabili da valutare
 10 solubilizzando a temperatura ambiente i fotoiniziatori nelle matrici;
 le composizioni di tali sistemi sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1

Composizione (% p/p) dei sistemi fotopolimerizzabili.

	Sistemi fotopolimerizzabili								
	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IVa	IVb	
Matrice	96	96	96	96	96	96	97	97	
COMPOSTO1	4	-	4	-	4	-	3	-	
Irgacure ® 184	-	4		4	-	4	-	-	
Irgacure ® 907	-	-	-	-	-	-	-	3	

15 La valutazione dei sistemi fotoreticolabili è fatta determinando
 parametri di reattività e l'indice di giallo e bianco.

Reattività.

Il sistema fotopolimerizzabile è deposto con uno spessore di 50
 micron su un supporto cartoncino patinato (3 micron per la
 20 valutazione dei soli sistemi IVa e IVb) utilizzando un bar-coater
 montato su stendi-film elettrico e quindi viene irraggiato a una

VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

27 OTT. 2003

distanza di 12 cm dalla sorgente di luce. Si utilizza un fotopolimerizzatore Fusion®, equipaggiato con una lampada a vapori di mercurio a media pressione da 120W/cm di potenza.

La velocità di fotopolimerizzazione, misurata in m/min, è la massima velocità possibile con la quale si ottiene una perfetta reticolazione superficiale del sistema ("tack free").

Questa si assume tale quando lo strato reticolato non mostra subire danneggiamenti al "thumb twist test".

Si misura anche la massima velocità (espressa in m/min) alla quale non si ha visibile danneggiamento del sistema fotopolimerizzato dopo sfregamento con carta abrasiva (abrasione superficiale).

A parità di effetti ottenuti, maggiore è la velocità della linea, maggiore è l'efficienza del sistema.

Indice di giallo e di bianco

Il sistema fotopolimerizzabile è deposto con uno spessore di 50 micron su un supporto cartoncino patinato utilizzando un bar-coater montato su stendi-film elettrico e quindi viene passato a una distanza di 12 cm dalla sorgente di luce con una velocità di 10 m/min. Si utilizza un fotopolimerizzatore Fusion®, equipaggiato con una lampada a vapori di mercurio a media pressione e 120 W/cm di potenza. L'indice di giallo e di bianco sono misurati secondo la norma ASTM D 1925-70. Un basso valore di giallo e un alto valore di bianco, indicano una buona stabilità colore del formulato. I risultati sono riportati nella Tabella 2.



Vig

27 OTT. 2003

Tabella 2.

	Tack free	Abrasione superficiale	Indice di giallo	Indice di bianco
Ia	48,5	35,0	10,1	56,2
Ib	22,0	15,0	10,0	56,3
IIa	58,0	45,0	10,4	55,7
IIb	28,5	18	12,8	50,8
IIIa	25,5	1,5*	10,9	53,3
IIIb	9,4	4*	10,6	55,1
IVa	21,0	-	-	-
IVb	22,0	-	-	-

*numero di passaggi (a 10 m/min) necessari perché non si abbia visibile danneggiamento del sistema fotopolimerizzato dopo sfregamento con carta abrasiva

5 Come è possibile notare dai dati riportati la presenza di COMPOSTO1 secondo l'invenzione nei sistemi fotopolimerizzabili fornisce nei prodotti ottenuti un'ottima velocità di reticolazione e un buona stabilità colore (indice di giallo e bianco).

VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

wg

RIVENDICAZIONI

27 OTT. 2003

1. Procedimento per la preparazione di 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one sotto forma di solido bianco in polvere (COMPOSTO1) che comprende i seguenti stadi:
 - a) reazione di Friedel Crafts tra difeniletere e un agente acilante scelto tra alfa-bromoisobutirril bromuro e alfa-cloroisobutirril cloruro, catalizzata da acidi di Lewis;
 - b) reazione del 2-bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one (o del 2-cloro-1-{4-[4-(2-cloro-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one) ottenuto in a) con basi idrate, a una temperatura compresa tra 10° e 50°C, a dare il prodotto 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one in solvente;
 - c) cristallizzazione del prodotto così ottenuto.
2. Procedimento per la preparazione di 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one sotto forma di solido bianco in polvere (COMPOSTO1) secondo la rivendicazione 1., in cui la reazione di Friedel Crafts dello stadio a) avviene:
 - i. preparando una soluzione di agente acilante e difeniletere, in rapporto molare compreso tra 2,0 e 2,2, in diclorometano e aggiungendo quindi a porzioni $AlCl_3$ alla soluzione, mantenendo la temperatura tra -20°C e 20°;

VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

27 OTT. 2003

pg

ii. spegnendo in acqua acida la miscela di reazione, separando le fasi e lavando con acqua o con soluzione acquosa salina la fase organica;

iii. allontanando il solvente e sciogliendo il prodotto di reazione in un alcol alifatico miscibile con acqua.

3. Procedimento per la preparazione di 2-idrossi-1-[4-[-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil]-2-metil-propan-1-one sotto forma di solido bianco in polvere (COMPOSTO1) secondo la rivendicazione 2., in cui l'alcol del punto iii. è isopropanolo.

10 4. Procedimento per la preparazione di 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one sotto forma di solido bianco in polvere (COMPOSTO1) secondo la rivendicazione 3., in cui la reazione dello stadio b) del procedimento dell'invenzione avviene a una temperatura compresa tra 15° e 40°C mediante aggiunta di una base idrata alla fase organica ottenuta dallo stadio a).

15 5. Procedimento per la preparazione di 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one sotto forma di solido bianco in polvere (COMPOSTO1) secondo la rivendicazione 4., in cui la base idrata è NaOH in soluzione acquosa al 20-50%.

20 6. Procedimento per la preparazione di 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one sotto forma di solido bianco in polvere (COMPOSTO1) secondo

pag

VA/ 2003 /A/ 0 0 4 0

27 OTT. 2003

la rivendicazione 5., in cui la cristallizzazione dello stadio c) avviene mediante aggiunta di da 0,5 a 2,0 parti in peso di acqua per parti in peso di isopropanolo e raffreddamento a una temperatura compresa tra 0 e 10°C, filtrazione, ed essiccamento del prodotto così ottenuto ad una temperatura compresa tra i 20° e 60°C.

7. Procedimento per la preparazione di 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one sotto forma di solido bianco in polvere (COMPOSTO1) secondo la rivendicazione 1., in cui

- i. la reazione di Friedel Crafts dello stadio a) avviene preparando una soluzione di agente acilante e difeniletere, in rapporto molare compreso tra 2,0 e 2,2 in diclorometano, aggiungendo a porzioni AlCl_3 alla soluzione mantenendo la temperatura tra -20°C e 20°C mediante raffreddamento esterno, spegnendo in acqua acida la miscela di reazione, separando le fasi e lavando con acqua o con soluzione acquosa salina la fase organica;
- ii. la fase organica così ottenuta è utilizzata tal quale nello stadio b);
- iii. alla miscela bifasica di reazione dello stadio b) si aggiunge un catalizzatore di trasferimento di fase.
- iv. la cristallizzazione avviene mediante distillazione parziale del solvente in cui è dissolto il 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-



27 OTT. 2003

metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one al termine dello stadio b) e raffreddamento, oppure previa allontanamento parziale del solvente stesso e diluizione con solventi lipofili, quali etere di petrolio o esano.

5 8. Fotoiniziatore solido, bianco, in polvere, avente punto di fusione compreso tra 96 e 99°C, costituito da 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one (COMPOSTO1).

9. Metodo per la preparazione di un sistema fotopolimerizzabile mediante solubilizzazione di un fotoiniziatore solido, bianco, in polvere, avente punto di fusione compreso tra 96 e 99°C, costituito da 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one, (COMPOSTO1), in una quantità compresa tra 0,01 e 20% in peso, in uno o più monomeri e/o oligomeri reattivi etilenicamente insaturi a una temperatura compresa tra 20 e 60°C.

10. Metodo per la preparazione di un sistema fotopolimerizzabile secondo la rivendicazione 9., mediante solubilizzazione di COMPOSTO1 in una quantità compresa tra 0,5 e 5% in peso, in uno o più monomeri e/o oligomeri reattivi etilenicamente insaturi a una temperatura compresa tra 20 e 60°C.

11. Metodo per il rivestimento di superfici di legno, carta, cartone, plastica o metallo mediante applicazione di un sistema fotoreticolabile preparato per solubilizzazione di un

27 OTT. 2003

03 fotoiniziatore solido, bianco, in polvere, avente punto di fusione compreso tra 96 e 99°C, costituito da 2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one (COMPOSTO1), in uno o più monomeri e/o oligomeri reattivi etilenicamente insaturi e successiva fotopolimerizzazione con una sorgente luminosa avente bande di emissione nella regione dell'UV-visible.

5

Albizzate, 27 OTT. 2003

Lamberti SpA

Paola Giaroni

10

A handwritten signature "Giudici" is written above a circular stamp. The stamp has a double border and contains the text "COMMISSIONE DI GIURISPRUDENZA" in a circle and "ART. EAGR." in the center. Below the stamp, the name "Dott. A. GIUDICI" is written in parentheses, followed by a handwritten signature.

Dott. A. GIUDICI)